

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/087706 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/04,
A01N 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003346

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2004 (30.03.2004)

(25) Elnrelchungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 930.9 2. April 2003 (02.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO,
Jordi [ES/DE]; Karl-Benz-Strasse 10-3, 69514 Lau-
denbach (DE). BLETTNER, Carsten [DE/DE];
Richard-Wagner-Strasse 48, 68165 Mannheim (DE).
MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockingerstrasse 7, 67227
Frankenthal (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE];
Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun (DE). GRAM-
MENOS, Wassilios [GR/DE]; Alexander-Fleming-Strasse
13, 67071 Ludwigshafen (DE). GROTE, Thomas
[DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE).

GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4,4, 68159 Mannheim
(DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger
Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER,
Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Otterheim (DE).
SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258
Hessheim (DE). SCHWÖGLER, Anja [DE/DE]; Hein-
rich-Lanz-Strasse 3, 68165 Mannheim (DE). SCHERER,
Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, 76829
Landau (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Don-
nersbergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL,
Ulrich [DE/DE]; Erlenstr. 8, 68782 Brühl (DE). STIERL,
Reinhard [DE/DE]; Jahnstrasse 8, 67251 Freinsheim
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

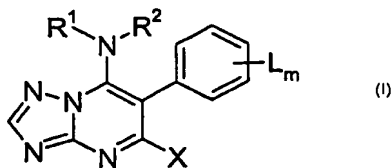
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: 7-ALKINYLAMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHODS FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF TO
COMBAT HARMFUL FUNGI AND AGENTS CONTAINING SAID COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: 7-ALKINYLAMINO-TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE
VERWENDUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL



(57) Abstract: 7-alkinylamino-triazolopyrimidines of formula (I), wherein the sub-
stituents have the following meanings: L = halogen, alkyl, halogenalkyl, alkoxy,
amino, NHR, NR₂, cyano, S(O)_nA¹ or C(O)A²; R = alkyl or alkylcarbonyl; A¹ =
hydrogen, hydroxy, alkyl, alkylamino or aialkylamino; n = 0, 1 or 2; A² = alkenyl,
alkoxy, halogenalkoxy or one of the groups cited in A¹; m = 1, 2, 3, 4 or 5, whereby
at least one group L is present in an ortho-position to the bond with the triazolopy-
rimidine skeleton; X = halogen, cyano, alkyl, halogenalkyl or alkoxy; R¹ = hydro-
gen or alkyl; R² = alkinyl which can be unsubstituted or substituted according to

the description. The invention also relates to methods for the production of said compounds, agents containing said compounds and
the use thereof to combat harmful phytopathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: 7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel (I), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L
Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A², R Alkyl oder Alkylcarbonyl; A¹ Wasser-
stoff, Hydroxy, Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino n 0, 1 oder 2; A² Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genann-
ten Gruppen; m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst
vorliegt; X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl oder Alkoxy; R¹ Wasserstoff oder Alkyl; R² Alkinyl, welches unsubstituiert oder
gemäß der Beschreibung substituiert sein kann; Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre
Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

WO 2004/087706 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

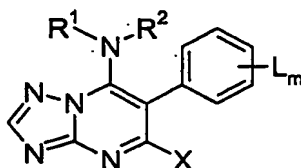
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft 7-alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 L unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A²,
- R C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl;
- 15 A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-alkyl)amino
- n 0, 1 oder 2;
- 20 A² C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;
- m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst vorliegt;
- 25 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
- R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- 30 R² C₃-C₁₀-Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann:
- R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder C₃-C₆-Cycloalkyl,
- 35

wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.

15 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

20 Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

25 Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

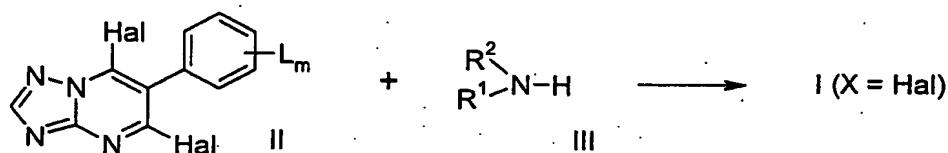
30 Demgemäss wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

35 Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch die Ausgestaltung der Substitution der 6-Phenylgruppe, die zwingend in ortho-Stellung substituiert ist.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

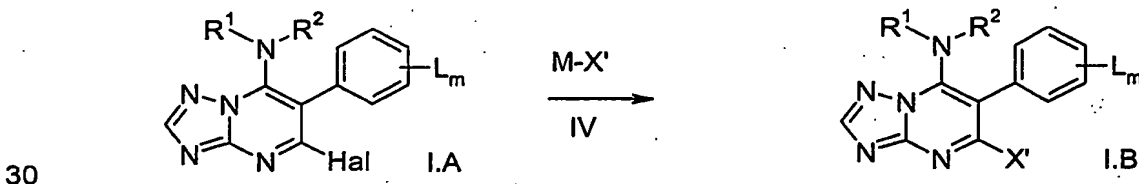
40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der

Formel II, in der Hal für ein Halogenatom, wie Brom oder, insbesondere Chlor, mit Aminen der Formel III unter allgemein aus WO 98/46608 bekannten Bedingungen erhalten.



- 5 Die Umsetzung von II mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol.
- 10 Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.
- 15 Amine der Formel III sind z.T. bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden, beispielsweise aus den entsprechenden Alkoholen über die Tosylate und Phthalimide [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 117, S. 7025 (1995); WO 93/20804], durch Reduktion der entsprechenden Nitrile [vgl. Heterocycles, Bd. 35, S. 2 (1993); Synthetic Commun. Bd. 25, S. 413 (1995); Tetrahedron Lett., S. 2933 (1995)], oder reduktive
- 20 Aminierung von Ketonen [vgl. J. Am. Chem. Soc., Bd. 122, S. 9556 (2000); Org. Lett. S. 731 (2001); J. Med. Chem., S. 1566 (1988)], aus den entsprechenden Halogeniden [vgl. Synthesis, S. 150 (1995)] und ggf. anschließender Alkylierung. Der Aufbau der Gruppe R² kann gegebenenfalls durch Grignard-Reaktion an entsprechenden Nitrilen oder Carbonsäureanhydriden erfolgen [vgl. J. Org. Chem., S. 5056 (1992); Tetra-
- 25 hedron Lett., S. 2933 (1995)].

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy bedeutet (Formel I.B), können vorteilhaft aus Verbindungen I, in der X Halogen [Hal], bevorzugt Chlor bedeutet, hergestellt werden, welche Formel I.A entsprechen.



30 Verbindungen I.A werden mit Verbindungen M-X' (Formel IV) zu Verbindungen I.B umgesetzt. Verbindungen IV stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid oder ein Alkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in

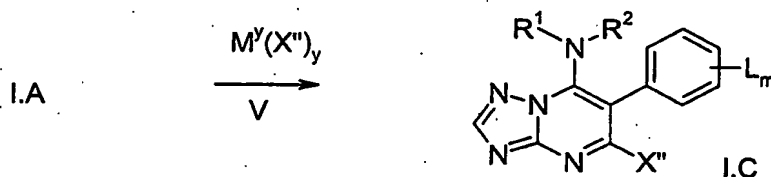
Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel IV hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

- 5 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

- Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische
10 Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

- Verbindungen I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft ausgehend von Ausgangsstoffen der Formel I.A auf den nachfolgend skizzierten Routen hergestellt werden.

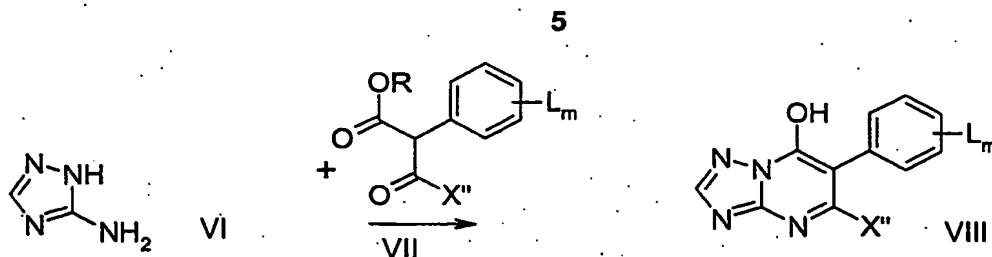
- 15 Verbindungen der Formel I.C, in denen X" C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I.A, mit metallorganischen Reagenzien der Formel V erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



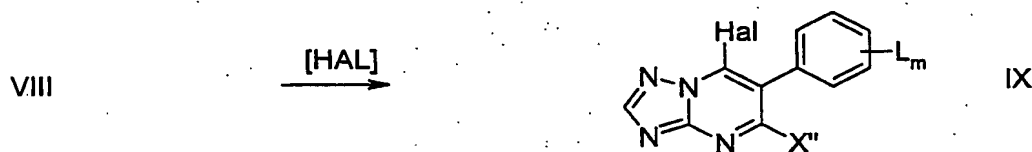
- 20 In Formel V steht X" für C₁-C₄-Alkyl und M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, S.733 (1990); J. Org. Chem., Bd.
25 43, S.358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. S.866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, S.8267 (1993); ebenda, Bd. 33, S.413 (1992).

- Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht (Formel I.C), können vorteilhaft auch durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

- 30 Ausgehend von 5-Aminotriazol VI und dem Ketoester VII werden 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine VIII erhalten. In Formel VII steht R für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere für Methyl oder Ethyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern VIIa mit X"=CH₃ werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. 5-Aminotriazol VI ist kommerziell erhältlich. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen VII erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 bekannten Bedingungen.



Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine VIII werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] zu 7-Halogenotriazaolopyrimidinen der Formel IX umgesetzt.



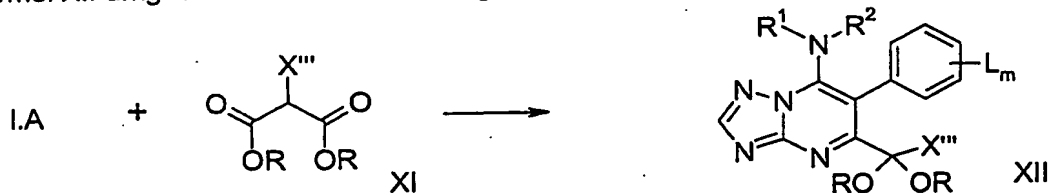
- 5 Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxobromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



- 10 Die Umsetzung von IX mit Aminen III wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].
- 15

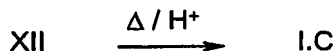
Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganischen Basen, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel III kann als Base dienen.

20 Verbindungen der Formel I.C, können alternativ auch aus Verbindungen I.A und Malonaten der Formel XI hergestellt werden. In Formel XI bedeuten X''' Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel XII umgesetzt und zu Verbindungen I.C decarboxyliert [vgl. US 5 994 360].



Die Malonate XI sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

- 5 Die anschließende Verseifung des Esters XII erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen XII vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I.C bereits ganz oder teilweise erfolgen.



- 10 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 25 Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

- 30 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 40 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure-

oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

- 5 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

10

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

15

- 20 Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2 oder 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl oder Chlordifluormethyl;
- 25

- Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₈-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;
- 30
- 35

- 40 Sofern R² ein Chiralitätszentrum aufweist, sind die (R)- und (S)-Isomere und die Raze-mate der Verbindungen der Formel I in den Umfang der Erfindung eingeschlossen.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L_m , R^1 , R^2 und X der Formel I.

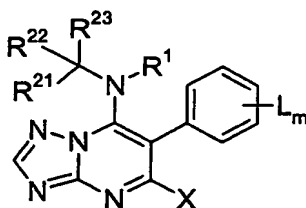
- 5 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 Wasserstoff bedeutet.

10

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^1 für Methyl oder Ethyl steht.

Verbindungen der Formel I, in der die Gruppe R^2 in α -Stellung eine Verzweigung aufweist (Formel I.1), sind ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung:



I.1

15

Dabei bedeuten R^{21} Methyl oder Halogenmethyl, R^{22} Wasserstoff, Methyl oder Halogenmethyl und R^{23} C_2 - C_8 -Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann. Die übrigen Variablen sind wie in Formel I definiert.

20

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I.1, in denen R^{23} für geradkettiges oder verzweigtes C_2 - C_8 -Alkynyl steht, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei C_1 - C_3 -Alkoxygruppen tragen kann. Ein besonders bevorzugter Gegenstand sind Verbindungen I, in denen R^{23} für geradkettiges oder

25

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der Formel I, in der R^2 für eine der folgenden Gruppen steht: $CH_2C\equiv CH$, $CH_2C\equiv CCH_3$,

30

$CH_2C\equiv CCH_2Cl$, $CH_2C\equiv CCH_2CH_3$, $CH_2CH_2C\equiv CH$, $CH_2CH_2C\equiv CCH_3$,

$CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_3$, $CH_2CH_2CH_2C\equiv CH$, $CH_2CH_2CH_2C\equiv CCH_3$,

$CH_2CH_2CH_2C\equiv CCH_2CH_3$, $CH(CH_3)C\equiv CH$, $CH(CH_3)C\equiv CCH_3$,

$CH(CH_3)C\equiv CCH_2Cl$, $CH(CH_3)C\equiv CCH_2CH_3$, $CH(CH_3)CH_2C\equiv CH$,

$CH(CH_3)CH_2C\equiv CCH_3$, $CH(CH_3)CH_2C\equiv CCH_2Cl$, $CH(CH_3)CH_2C\equiv CCH_2CH_3$,

35

$C(CH_3)_2C\equiv CH$, $C(CH_3)_2C\equiv CCH_3$, $C(CH_3)_2C\equiv CCH_2CH_3$, $CH(CF_3)C\equiv CH$,

$CH(CF_3)C\equiv CCH_3$, $CH(CF_3)C\equiv CCH_2Cl$, $CH(CF_3)C\equiv CCH_2CH_3$, $CH(CF_3)CH_2C\equiv CH$,

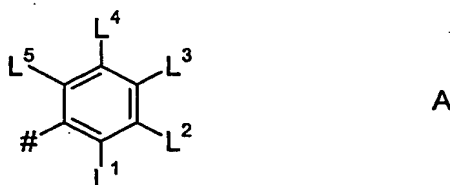
$\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$, welche Gruppen unsubstituiert oder durch eine bis drei Gruppen R^a substituiert sein können.

- 5 Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen, insbesondere Chlor, steht (Formel I.A), sind ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung.

Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen der Index m den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.

- 10 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen L_m Fluor, Chlor, Methyl, C_1 -Halogenalkyl, Methoxy, Amino, NHR oder NR_2 , worin R Methyl oder Acetyl ist, bedeutet.

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



- 15 steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L^1 Fluor, Chlor, CH_3 oder CF_3 ;

- 20 L^2, L^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L^3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, CH_3 , OCH_3 , Amino, NHR oder NR_2 ; und

L^5 Wasserstoff, Chlor, Fluor oder CH_3 bedeuten.

- 25 Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen L_m für eine der folgenden Substituentenkombinationen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Di-
 30 fluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.

- 35 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dichlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-6-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trifluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m Pentafluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-fluor bedeuten und die

Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methoxy-6-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Chlor-4-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,5-Difluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,3,4-Trifluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Methyl-4-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Fluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Dimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,4,6-Trimethyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 25

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-5-cyano bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle A

Nr.	R^1	R^2
A-1	H	$CH_2C \equiv CH$
A-2	CH_3	$CH_2C \equiv CH$
A-3	CH_2CH_3	$CH_2C \equiv CH$
A-4	H	$CH_2C \equiv CCH_3$
A-5	CH_3	$CH_2C \equiv CCH_3$
A-6	CH_2CH_3	$CH_2C \equiv CCH_3$
A-7	H	$CH_2C \equiv CCH_2Cl$
A-8	CH_3	$CH_2C \equiv CCH_2Cl$
A-9	CH_2CH_3	$CH_2C \equiv CCH_2Cl$
A-10	H	$CH_2C \equiv CCH_2CH_3$

Nr.	R ¹	R ²
A-11	CH ₃	CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-12	CH ₂ CH ₃	CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-13	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-14	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-15	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-16	H	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-17	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-18	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-19	H	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-20	CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-21	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-22	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-23	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-24	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CH
A-25	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-26	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-27	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃
A-28	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-29	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-30	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-31	H	CH(CH ₃)C≡CH
A-32	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CH
A-33	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CH
A-34	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-35	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-36	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₃
A-37	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-38	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-39	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-40	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-41	CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-43	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH
A-44	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH
A-45	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH
A-46	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-47	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-48	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-49	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-50	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-51	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-52	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-53	CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-54	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-55	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-56	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-57	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CH
A-58	H	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-59	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-60	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃
A-61	H	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-62	CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-63	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-64	H	CH(CF ₃)C≡CH
A-65	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CH
A-66	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CH
A-67	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-68	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-69	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₃
A-70	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl

Nr.	R ¹	R ²
A-71	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-72	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ Cl
A-73	H	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-74	CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-75	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)C≡CCH ₂ CH ₃
A-76	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-77	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-78	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CH
A-79	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-80	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-81	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₃
A-82	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-83	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-84	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ Cl
A-85	H	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-86	CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃
A-87	CH ₂ CH ₃	CH(CF ₃)CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃

- Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

- Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:
- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
 - *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
 - *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,

- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- 5 • *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- 10 • *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- 15 • *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-*
cilomyces variotii im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich,
20 Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu
schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid
wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch
25 nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwi-
schen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

30 Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des
gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis
0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

35 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an
Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effektes. Übliche Auf-
wandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise
0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

40

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 5 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

- 15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 20 I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 25 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 30 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 35 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und

5Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

5 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

10 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).

15 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

20 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch
25 feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern,
30 Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

35 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,
40 Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber

auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

- 5 Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

- 10 Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

- 15 Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

- 25 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- 30 • Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- 35 • Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,

- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Bentiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Synthesebeispiele

25

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

30

Beispiel 1: Herstellung von 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-propargylamino[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-1]

35

Eine Lösung von 1,5 mmol 5,7-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [vgl. WO 98/46607] in 20 ml Dichlormethan wurde unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 mmol Propargylamin und 1,5 mmol Triethylamin in 10 ml Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde etwa 16 Std. bei 20 – 25°C gerührt, dann mit verd. HCl-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,42 g der Titelverbindung vom Fp. 141 °C.

40

Beispiel 2: Herstellung von 5-Cyano-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(N-methyl-N-propargyl-amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 5 Eine Mischung von 0,1 mol der Verbindung I-2 und 0,25 mol Tetraethylammonium cy-
anid in 750 ml Dimethylformamid (DMF) wurde etwa 16 Std. bei 20-25°C gerührt. Nach
Zusatz von Wasser und Methyl-tert.butylether (MTBE) und Phasentrennung wurde die
organische Phase mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und von Lösungsmittel
befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 4,72 g der
10 Titelverbindung vom Fp. 147 °C.

Beispiel 3: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(N-methyl-N-propar-
glylamino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin.

- 15 Eine Lösung von 65 mmol der Verbindung I-2 in 400 ml wasserfr. Methanol wurde mit
71,5 mmol Natriummethanolat-Lösung (30%ig) bei 20-25°C versetzt. Nach etwa
16 Std. Rühren bei dieser Temperatur wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rück-
stand wurde mit Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde nach Wa-
schen mit Wasser getrocknet, dann von Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand
20 erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 3,94 g der Titelverbindung vom Fp.
119 °C.

Beispiel 4: Herstellung von 5-Methyl-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-7-(N-methyl-N-propargyl-
amino[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin

- 25 Eine Mischung von 20 ml Diethylmalonat und 0,27 g (5,65 mmol) Natriumhydrid (50%
Dispersion in Mineralöl) in 50 ml Acetonitril wurde bei 20-25°C etwa 2 Std. gerührt.
4,7 mmol der Verbindung I-2 wurden zugesetzt, dann wurde die Mischung bei 60°C
etwa 20 Std. gerührt. Nach Zusatz von 50 ml wässr. Ammoniumchlorid-Lösung wurde
30 mit verd. HCl-Lösung angesäuert, dann die Mischung mit MTBE extrahiert. Die verei-
nigten organischen Phasen wurden nach Trocknung vom Lösungsmittel befreit. Das
durch Chromatographie an Kieselgel gereinigte Rohprodukt wurde mit konz. HCl. auf-
genommen, die Mischung dann etwa 24 Std. bei 80°C gerührt. Nach Abkühlen wurde
mit wässr. NaOH-Lösung ein pH-Wert von 5 eingestellt und die Reaktionsmischung mit
35 MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknung vom
Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kie-
selgel 0,62 g der Titelverbindung.

¹H-NMR (δ in ppm): 8,40 (s); 6,85 (m); 4,30 (d); 2,85 (s); 2,45 (s); 2,27 (s).

24

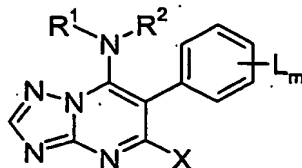


Tabelle I

Nr.	R ¹	R ²	X	L _m	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	H	CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	141
I-2	CH ₃	CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	143
I-3	H	CH ₂ C≡CCH ₂ Cl	Cl	2,4,6-F ₃	173
I-4	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	227
I-5	H	CH ₂ C≡CH	Cl	2-Cl-6-F	190
I-6	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	Cl	2-Cl-6-F	198
I-7	H	CH ₂ C≡CCH ₃	Cl	2,4,6-F ₃	210
I-8	H	CH(CH ₃)C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	153
I-9	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₃	Cl	2,4,6-F ₃	66
I-10	H	CH ₂ C≡CCH ₂ CH ₃	Cl	2,4,6-F ₃	149
I-11	H	CH(CH ₃)C≡CCH ₂ CH ₃	Cl	2,4,6-F ₃	89
I-12	H	CH ₂ CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	151
I-13	H	CH(CH ₃)CH ₂ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	140
I-14	H	CH ₂ CH ₂ C≡CCH ₃	Cl	2,4,6-F ₃	155
I-15	H	(CH ₂) ₃ C≡CH	Cl	2,4,6-F ₃	152
I-16	H	CH(CH ₃)C≡CH	Cl	2-CH ₃ -4-F	97
I-17	H	CH(CH ₃)C≡CH	Cl	2,4-F ₂	106
I-18	H	CH(CH ₃)C≡CH	Cl	2-Cl-4-F	108

Aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe können zwei Diastereomeren existieren, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

5

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

10

Die Wirkstoffe wurden getrennt als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxyllerter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15

Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürffleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani*

5 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^8$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen
10 hatte sich der Blattbefall auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-3 und I-4 behandelten Pflanzen bis zu 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

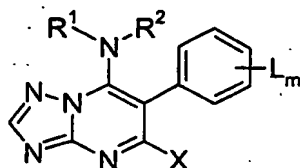
15 Anwendungsbeispiel 2 - Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

20 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22°C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe
25 besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 89 % Aceton, und 1 % Emulgiermittel. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

30 In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-3 und I-4 behandelten Pflanzen weniger als 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.

Patentansprüche

1. 7-Alkinylamino-Triazolopyrimidine der Formel I

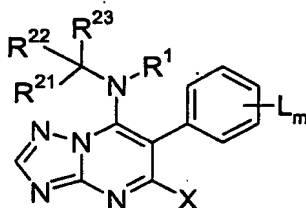


5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 10 L unabhängig voneinander Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Amino, NHR, NR₂, Cyano, S(O)_nA¹ oder C(O)A²,
- 15 R C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkylcarbonyl;
- A¹ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-alkyl)amino
- 20 n 0, 1 oder 2;
- A² C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy oder eine der bei A¹ genannten Gruppen;
- 25 m 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei mindestens eine Gruppe L in ortho-Stellung zu der Bindung mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst vorliegt;
- X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy;
- 30 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
- R² C₃-C₁₀-Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann:
- 35 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₈-Alkylamino, Di-C₁-C₈-alkylamino, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkenyloxy, C₃-C₈-Alkinyloxy oder C₃-C₈-Cycloalkyl,
- wobei diese aliphatischen oder alicyclischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Verbindungen der Formel I.1



I.1

in der

R^{21} Methyl oder Halogenmethyl;

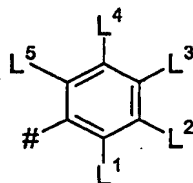
R^{22} Wasserstoff, Methyl oder Halogenmethyl

R^{23} C_2-C_8 -Alkynyl, welches unsubstituiert oder partiell oder vollständig halogeniert sein und/oder eine bis drei Gruppen R^a tragen kann;

und die anderen Variablen gemäß Anspruch 1 definiert sind.

3. Verbindungen der Formel I oder I.1 gemäß Anspruch 1 oder 2, in der X Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I oder I.1 gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;

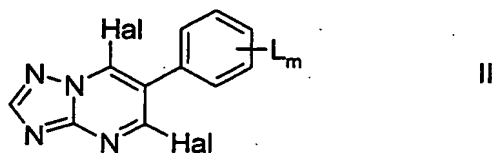
L², L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, CH₃, OCH₃, Amino, NHR oder NR₂; und

L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

5. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in der die durch L_m substituierte Phenylgruppe für eine der folgenden Substituentenkombinationen steht: 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2,6-Dichlor, 2-Fluor-6-methyl, 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, Pentafluor, 2-Methyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl, 2-Methoxy-6-fluor, 2-Chlor, 2-Fluor, 2,4-Difluor, 2-Fluor-4-chlor, 2-Chlor-4-fluor, 2,3-Difluor, 2,5-Difluor, 2,3,4-Trifluor, 2-Methyl, 2,4-Dimethyl, 2-Methyl-4-chlor, 2-Fluor-4-methyl, 2,6-Dimethyl, 2,4,6-Trimethyl, 2,6-Difluor-4-methyl, 2-Trifluormethyl-4-fluor, 2-Trifluormethyl-5-fluor oder 2-Trifluormethyl-5-chlor.

6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 5 durch Umsetzung von Dihalogentriazolopyrimidinen der Formel II,



in der die Variablen die für Formel I gegebene Bedeutung haben und Hal für ein Halogenatom, insbesondere für Chlor steht, mit Aminen der Formel III



7. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.
8. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07) cited in the application claim 1	1-8
X	WO 02/083676 A (BASF AG ; ALBERT GUIDO (DE); REHNIG ANNEROSE (DE); AMMERMAN EBERHARD) 24 October 2002 (2002-10-24) claim 1	1-8
X	EP 0 834 513 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8 April 1998 (1998-04-08) claim 1	1-8
X	WO 02/46195 A (BASF AG) 13 June 2002 (2002-06-13) claim 1	1-8
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 2004

Date of mailing of the international search report

06/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003346

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/080615 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 2 October 2003 (2003-10-02) claim 1 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003346

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0550113	A	07-07-1993	EP 0550113 A2	07-07-1993
			EP 0782997 A2	09-07-1997
			GR 3033916 T3	30-11-2000
			AT 159256 T	15-11-1997
			AT 192154 T	15-05-2000
			AU 667204 B2	14-03-1996
			AU 3043592 A	01-07-1993
			BR 9205172 A	06-07-1993
			CA 2086404 A1	01-07-1993
			CN 1075144 A ,B	11-08-1993
			CN 1141119 A ,B	29-01-1997
			DE 69222746 D1	20-11-1997
			DE 69222746 T2	12-02-1998
			DE 69230977 D1	31-05-2000
			DE 69230977 T2	09-11-2000
			DK 550113 T3	09-02-1998
			DK 782997 T3	07-08-2000
			ES 2108727 T3	01-01-1998
			ES 2147411 T3	01-09-2000
			GR 3025920 T3	30-04-1998
			HK 1010105 A1	23-06-2000
			HU 63305 A2	30-08-1993
			IL 104244 A	13-07-1997
			JP 3347170 B2	20-11-2002
			JP 5271234 A	19-10-1993
			NZ 245581 A	26-07-1995
			PL 297160 A1	06-09-1993
			PL 171579 B1	30-05-1997
			PT 782997 T	29-09-2000
			RU 2089552 C1	10-09-1997
			SG 47563 A1	17-04-1998
			US 5593996 A	14-01-1997
			ZA 9210043 A	28-07-1993
WO 02083676	A	24-10-2002	BR 0208756 A	11-05-2004
			CA 2443696 A1	24-10-2002
			CZ 20032721 A3	14-01-2004
			EE 200300499 A	15-12-2003
			WO 02083676 A1	24-10-2002
			EP 1381609 A1	21-01-2004
			SK 12522003 A3	04-05-2004
			US 2004127509 A1	01-07-2004
EP 0834513	A	08-04-1998	US 5817663 A	06-10-1998
			AT 221069 T	15-08-2002
			DE 69714171 D1	29-08-2002
			DE 69714171 T2	12-12-2002
			EP 0834513 A2	08-04-1998
			JP 10152489 A	09-06-1998
			US 5965561 A	12-10-1999
WO 0246195	A	13-06-2002	WO 0246195 A1	13-06-2002
			AU 2362901 A	18-06-2002
			EP 1341794 A1	10-09-2003
			JP 2004515502 T	27-05-2004
WO 03080615	A	02-10-2003	WO 03080615 A1	02-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003346

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D487/04 A01N43/90

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-8
X	WO 02/083676 A (BASF AG ; ALBERT GUIDO (DE); REHNIG ANNEROSE (DE); AMMERMAN EBERHARD) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Anspruch 1	1-8
X	EP 0 834 513 A (AMERICAN CYANAMID CO) 8. April 1998 (1998-04-08) Anspruch 1	1-8
X	WO 02/46195 A (BASF AG) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Anspruch 1	1-8

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolf, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003346

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 03/080615 A (GRAMMENOS WASSILIOS ; RHEINHEIMER JOACHIM (DE); BASF AG (DE); GEWEHR M) 2. Oktober 2003 (2003-10-02) Anspruch 1 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003346

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0550113 A	07-07-1993	EP 0550113 A2	07-07-1993
		EP 0782997 A2	09-07-1997
		GR 3033916 T3	30-11-2000
		AT 159256 T	15-11-1997
		AT 192154 T	15-05-2000
		AU 667204 B2	14-03-1996
		AU 3043592 A	01-07-1993
		BR 9205172 A	06-07-1993
		CA 2086404 A1	01-07-1993
		CN 1075144 A ,B	11-08-1993
		CN 1141119 A ,B	29-01-1997
		DE 69222746 D1	20-11-1997
		DE 69222746 T2	12-02-1998
		DE 69230977 D1	31-05-2000
		DE 69230977 T2	09-11-2000
		DK 550113 T3	09-02-1998
		DK 782997 T3	07-08-2000
		ES 2108727 T3	01-01-1998
		ES 2147411 T3	01-09-2000
		GR 3025920 T3	30-04-1998
		HK 1010105 A1	23-06-2000
		HU 63305 A2	30-08-1993
		IL 104244 A	13-07-1997
		JP 3347170 B2	20-11-2002
		JP 5271234 A	19-10-1993
		NZ 245581 A	26-07-1995
		PL 297160 A1	06-09-1993
		PL 171579 B1	30-05-1997
		PT 782997 T	29-09-2000
		RU 2089552 C1	10-09-1997
		SG 47563 A1	17-04-1998
		US 5593996 A	14-01-1997
		ZA 9210043 A	28-07-1993
WO 02083676 A	24-10-2002	BR 0208756 A	11-05-2004
		CA 2443696 A1	24-10-2002
		CZ 20032721 A3	14-01-2004
		EE 200300499 A	15-12-2003
		WO 02083676 A1	24-10-2002
		EP 1381609 A1	21-01-2004
		SK 12522003 A3	04-05-2004
		US 2004127509 A1	01-07-2004
EP 0834513 A	08-04-1998	US 5817663 A	06-10-1998
		AT 221069 T	15-08-2002
		DE 69714171 D1	29-08-2002
		DE 69714171 T2	12-12-2002
		EP 0834513 A2	08-04-1998
		JP 10152489 A	09-06-1998
		US 5965561 A	12-10-1999
WO 0246195 A	13-06-2002	WO 0246195 A1	13-06-2002
		AU 2362901 A	18-06-2002
		EP 1341794 A1	10-09-2003
		JP 2004515502 T	27-05-2004
WO 03080615 A	02-10-2003	WO 03080615 A1	02-10-2003